

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-129074

(43)Date of publication of application : 09.05.2002

(51)Int.Cl.

C09D 11/00  
A01N 43/80  
B41J 2/01  
B41M 5/00  
C09B 67/46

(21)Application number : 2000-325900

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 25.10.2000

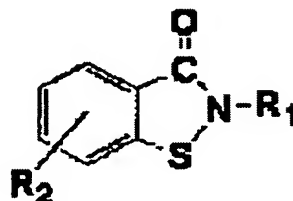
(72)Inventor : HONDA NAOHIRO  
MAEDA SATOSHI

## (54) COMPOSITION OF WATER-BASED INK

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink for ink-jet recording, capable of expressing high-performed printing even on a recording paper having low paper quality such as an ordinary paper, a regenerated paper or the like, and is, also, excellent in storage stability without causing any troubles arising from propagating microbes such as fungus, etc.

SOLUTION: A composition of the water-based ink is prepared by finely dispersing a copolymerized polyester resin composition containing ionic groups, which is colored with an oil-soluble pigment, into an aqueous medium and 0.005-1.0 wt.% an antibacterial antifungal agent represented by general formula 1 is contained in it.



(一般式1)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-129074

(P2002-129074A)

(43) 公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>     | 識別記号  | F I           | テーマコード* (参考)    |
|-------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 9 D 11/00                 |       | C 0 9 D 11/00 | 2 C 0 5 6       |
| A 0 1 N 43/80                 | 1 0 2 | A 0 1 N 43/80 | 1 0 2 2 H 0 8 6 |
| B 4 1 J 2/01                  |       | B 4 1 M 5/00  | E 4 H 0 1 1     |
| B 4 1 M 5/00                  |       | C 0 9 B 67/46 | B 4 J 0 3 9     |
| C 0 9 B 67/46                 |       | B 4 1 J 3/04  | 1 0 1 Y         |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) |       |               |                 |

(21) 出願番号 特願2000-325900(P2000-325900)

(22) 出願日 平成12年10月25日(2000.10.25)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 本田 直弘

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 前田 郷可

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

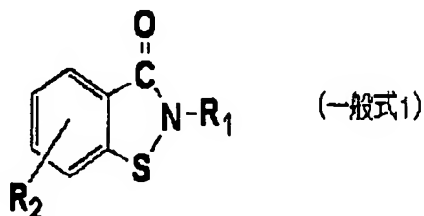
(54) 【発明の名称】 水性インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 普通紙、再生紙などの紙質の劣る記録紙においても高印刷品位であり、なおかつ、カビなどの微生物繁殖に伴うトラブルを生じない保存安定性に優れたインクジェット記録用インクを提供すること。

【解決手段】 油溶性色素によって着色されたイオン性基含有共重合ポリエステル樹脂組成物を水系媒体中に微分散させてなり、さらに一般式1からなる水溶性抗菌抗微剤を0.005～1.0重量%含ませた水性インク組成物。

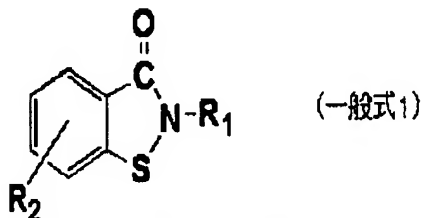
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 実質的に、油溶性色素（Ａ）、共重合ポリエステル樹脂（Ｂ）、水溶性抗菌抗微生物剤（Ｃ）及び水系媒体（Ｄ）からなり、前記油溶性色素（Ａ）及び共重合ポリエステル樹脂（Ｂ）が水系媒体（Ｄ）中に微分散してなる水性インク組成物であって、前記水溶性抗菌抗微生物剤が下記一般式 1 の化合物であることを特徴とする水性インク組成物。

【化 1】



（但し、 $R_1$  は水素原子もしくは炭素数 1～4 の直鎖又は分岐アルキル基、 $R_2$  は水素原子もしくは炭素数 1～4 の直鎖又は分岐アルキル基、水酸基、カルボキシル基である）

【請求項 2】 前記水溶性抗菌抗微生物剤（Ｃ）の含有量が、0.005～1.0〔重量％〕であることを特徴とする請求項 1 に記載の水性インク組成物。

【請求項 3】 前記共重合ポリエステル樹脂（Ｂ）が 20～2000m 当量／1000g のイオン性基を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水性インク組成物。

【請求項 4】 前記油溶性色素（Ａ）と共重合ポリエステル樹脂（Ｂ）とが微粒子状着色樹脂組成物（Ｅ）を形成してなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 に記載の水性インク組成物。

【請求項 5】 前記微粒子状着色樹脂組成物（Ｅ）の粒子径が 10～500nm の範囲であることを特徴とする請求項 4 に記載の水性インク組成物。

【請求項 6】 前記共重合ポリエステル樹脂（Ｂ）が、主として芳香族多価カルボン酸と、主として脂肪族多価アルコールから得られる共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 に記載の水性インク組成物。

【請求項 7】 前記共重合ポリエステル樹脂（Ｂ）が、主として脂環族多価カルボン酸と、脂肪族多価アルコールおよび脂環族多価アルコールから得られる共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 に記載の水性インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録、筆記用具等に用いられる水性インク組成物、詳しくは長期間保存、長期間使用あるいは記録休止中に化学変化などによりインクの分解や凝集による析出物を生じたり、インク物性が劣化したりすることのない水性インク

組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 コンピュータ等の情報機器の出力装置としては、ドットマトリックスプリンタ、溶融型熱転写プリンタ、昇華型熱転写プリンタ、電子写真方式のレーザープリンタ、LEDプリンタ、インクジェットプリンタ等様々な方式がある。その中で最近、高精細でかつカラー化の容易な方式として、インクジェット方式が注目されている。

【0003】 一般に、インクジェットプリンタ用のインクとしては、例えば特開昭 57-174359 に例示されるような、水性染料インクが用いられている。かかる水性染料インクはインクジェットプリンタのフィルタ及びノズル部で目詰まりをおこすことなく長期間連続噴射が可能であるが、ノズルから吐出されたインクが記録紙に着弾したとき、a) インクが記録紙上での滲み、大きなドットサイズとなる、b) 記録された画像の耐水性に劣る、等の欠点や問題点がある。

【0004】 前記問題点を解決するために、本発明者らは、特開平 6-340835 において、着色樹脂組成物の微粒子が水系媒体中に微分散してなる水性インク組成物を提案した。該提案によれば、普通紙記録においても、滲みのない鮮明な印字が可能であり、かつ耐水性に優れた画像を形成することができる。しかしながら、該提案のインクには、しばしば微等の微生物が発生し、インク物性が変化して印字特性に悪影響を与える場合があった。

【0005】 一方、微を抑制するために水性染料インクに防霉剤等の添加物を含ませることは、一般に広く行われている。例えば特開平 5-78609 には、4-クロル-3-メチルフェノール及び／又は 4-クロル-2-メチルフェノールを含有することを特徴としたインク組成物、特開昭 52-12008 には、デヒドロ酢酸ナトリウムを含有したインク組成物、特開昭 57-174359 には、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩を含有するインク組成物が提案されており、それぞれ微の発生が抑制されることが示されている。

【0006】 しかしこれらの特許で例示されているのは、一般的なインクジェット記録用インクである水性染料インクに関するものばかりで、上記の通り抗微生物効果はしめすもの、本発明のような樹脂微粒子型の水性染料インクが従来持つ問題：羽毛状画像ノイズであるフェザーの発生、ドット、ラインの太り、耐水性の欠如等の課題は解決されていない。

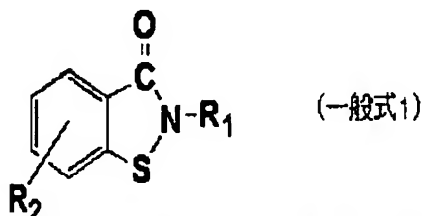
【0007】 上記で説明した通り、印字が鮮明且つ耐水性が良好で、更にかびの発生によるインク物性の劣化を生じないインクで満足のいくものは得られていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らはかかる現

状に鑑み、普通紙において高品位印字であり、且つ、微生物繁殖に伴うトラブルを生じない安定した印字品質を有するインクジェット記録用インクを得ることを目的に、ポリマー微粒子分散型インクの保存安定性（特に抗菌性）や印字ノイズの減少に関して鋭意検討した結果、抗菌抗微生物剤として下記の一般式 1 の化合物を用いることにより、印字品質に影響を与えることなく、優れた抗菌抗微生物性が発現されることを見出した。

【化 2】



【0009】また、驚いたことに、下記の一般式 1 の化合物を配合することにより、羽毛状の印字ノイズであるフェザーがさらに抑制されることを見出した。

【0010】現状においては、上記フェザー抑制効果の詳細な理由に関しては不明であるが、本発明者らは、この点に関し、分散媒と分散質の分離に伴うインク流体部の粘度上昇に関与し、特に高粒子濃度に達する過程において粒子間の相互作用が高められることによるものと推測している。

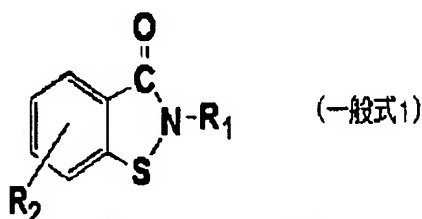
【0011】本発明者らは、上記知見及び考察を基に、更に検討を重ね、本発明を完成するに至ったものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、実質的に、油性色素（A）、共重合ポリエステル樹脂

（B）、水溶性抗菌抗微生物剤（C）及び水系媒体（D）からなり、前記油性色素（A）及び共重合ポリエステル樹脂（B）が水系媒体（D）中に微分散してなる水性インク組成物であって、前記水溶性抗菌抗微生物剤が下記一般式 1 の化合物であることを特徴とする水性インク組成物を提供するものである。

【化 3】



（但し、R1 は水素原子もしくは炭素数 1～4 の直鎖又は分岐アルキル基、R2 は水素原子もしくは炭素数 1～4 の直鎖又は分岐アルキル基、水酸基、カルボキシル基である）

【0013】本発明の水性インク組成物の好ましい実施態様は、前記水溶性抗菌抗微生物剤（C）の含有量が、0.005～1.0〔重量％〕である。

【0014】本発明の水性インク組成物の好ましい実施態様は、前記共重合ポリエステル樹脂（B）が 20～2000m 当量／1000g のイオン性基を有する。

【0015】本発明の水性インク組成物の好ましい実施態様は、前記油性色素（A）と共重合ポリエステル樹脂（B）とが微粒子状着色樹脂組成物（E）を形成してなる。

【0016】本発明の水性インク組成物の好ましい実施態様は、前記微粒子状着色樹脂組成物（E）の粒子径が 10～500nm の範囲である。

【0017】本発明の水性インク組成物の好ましい実施態様は、前記共重合ポリエステル樹脂（B）が、主として芳香族多価カルボン酸と、主として脂肪族多価アルコールから得られる共重合ポリエステル樹脂である。

【0018】本発明の水性インク組成物の好ましい実施態様は、前記共重合ポリエステル樹脂（B）が、主として脂環族多価カルボン酸と、脂肪族多価アルコールおよび脂環族多価アルコールから得られる共重合ポリエステル樹脂である。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の水性インク組成物に使用される油性色素としては、油性染料、分散染料、および一部の建溶染料を例示することができる。これらはカラーインデックスにおいて「Solvent Dye」、「Disperse Dye」、「Vat Dye」に分類されるものである。

【0020】具体的には、油性色素として、アントラキノ系染料、アゾ系染料、ジスアゾ系染料、トリアゾ系染料、フタロシアニン系染料、インジゴ系染料、メチン系染料、ニトロ系染料、キノフタロン系染料、キノリン系染料、シアノメチン系染料、トリフェニルメタン系染料、キサンテン系染料等が好適に使用できる。

【0021】より具体的には、上記油性色素の中の油性染料としては、

- ・ C. I. Solvent Yellow 96
- ・ C. I. Solvent Yellow 162
- ・ C. I. Solvent Red 49
- ・ C. I. Solvent Blue 25
- ・ C. I. Solvent Blue 35
- ・ C. I. Solvent Blue 38
- ・ C. I. Solvent Blue 64
- ・ C. I. Solvent Blue 70
- ・ C. I. Solvent Black 3

が好適に用いられる。

【0022】また、上記油性色素の中の分散染料としては、

- ・ C. I. Disperse Yellow 33
- ・ C. I. Disperse Yellow 42
- ・ C. I. Disperse Yellow 54
- ・ C. I. Disperse Yellow 64

- ・ C. I. Disperse Yellow 198
- ・ C. I. Disperse Red 60
- ・ C. I. Disperse Red 92
- ・ C. I. Disperse Violet 26
- ・ C. I. Disperse Violet 35
- ・ C. I. Disperse Violet 38
- ・ C. I. Disperse Blue 56
- ・ C. I. Disperse Blue 60
- ・ C. I. Disperse Blue 87

が好適に用いられる。

【0023】上記油性染料及び分散染料は、特に対光堅牢度、昇華堅牢度、色相、彩度に優れるものであり、プロセスカラー用三原色として好ましいものである。また、他に色相の微調整のために公知の顔料を併用してもよい。

【0024】本発明の水性インク組成物に使用される共重合ポリエステル樹脂は、例えば、多価カルボン酸類と多価アルコール類との縮重合により得られる。

【0025】上記多価カルボン酸類としては、ジカルボン酸として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸、フェニレンジアクリル酸等の芳香族不飽和多価カルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、脂肪族不飽和多価カルボン酸、および、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等を、また多価カルボン酸としては他にトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の三価以上の多価カルボン酸等を例示できる。

【0026】上記多価アルコール類としては、脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等を例示できる。

【0027】上記脂肪族多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等のトリオールおよびテトラオール類等を例示できる。

【0028】上記脂環族多価アルコール類としては、

1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物およびプロピレンオキシド付加物、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール等を例示できる。

【0029】上記芳香族多価アルコール類としては、パラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1, 4-フェニレングリコール、1, 4-フェニレングリコールのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物およびプロピレンオキシド付加物等を例示できる。さらにポリエステルポリオールとして、ε-カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られる、ラクトン系ポリエステルポリオール類等を例示することができる。

【0030】また、本発明の水性インク組成物に使用される共重合ポリエステル樹脂は、ポリエステル高分子末端の極性基の一部を封鎖することを目的に単官能単量体がポリエステルに導入されていてもよい。

【0031】上記単官能単量体としては、安息香酸、クロロ安息香酸、ブromo安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸、スルホ安息香酸モノアンモニウム塩、スルホ安息香酸モノナトリウム塩、シクロヘキシルアミノカルボニル安息香酸、n-ドデシルアミノカルボニル安息香酸、ターシャールブチル安息香酸、ナフタレンカルボン酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、オクタンカルボン酸、ラウリル酸、ステアリン酸、およびこれらの低級アルキルエステル等のモノカルボン酸類、あるいは脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール等のモノアルコールを用いることができる。

【0032】本発明の水性インク組成物に使用される共重合ポリエステル樹脂のガラス転位温度は、40℃以上が好ましく、50℃以上であればより好ましく、60℃以上であれば特に好ましい。ガラス転位点が40℃より低い場合には、ノズル先端での目詰まりを生じやすくなる。

【0033】本発明の水性インク組成物に使用される共重合ポリエステル樹脂としては、主として芳香族多価カルボン酸と、主として脂肪族多価アルコールの組み合わせで縮重合して得られる共重合ポリエステル樹脂が好ましい。かかる共重合ポリエステル樹脂を用いることにより、耐光堅牢度の良好な画像を得ることができるからである。

【0034】また本発明の水性インク組成物に使用される共重合ポリエステル樹脂としては、主として脂環族多価カルボン酸と、主として脂肪族多価アルコールおよび脂環族多価アルコールからの組み合わせで縮重合して得

られる共重合ポリエステル樹脂が好ましい。かかる共重合ポリエステル樹脂を用いることにより、非常に保存安定性の良いインクを得ることができるからである。

【0035】本発明の水性インク組成物に使用される共重合ポリエステル樹脂は、イオン性基を含有することが好ましい。

【0036】上記イオン性基は、特に限定されるものではなく、例えばスルホン酸アルカリ金属塩基あるいはスルホン酸アンモニウム塩基、カルボン酸アルカリ金属塩基あるいはカルボン酸アンモニウム塩基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基もしくはそれらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等のアニオン性基、または第1級ないし第3級アミン基等のカチオン性基が挙げられる。

【0037】また、共重合ポリエステル樹脂へのイオン性基の導入は、各種イオン性基を含有する単量体を用いることにより導入することができる。

【0038】例えば、スルホン酸アルカリ金属塩基あるいはスルホン酸アンモニウム塩基をポリエステルに導入するためには、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸、メタスルホ安息香酸等、スルホン酸基を有するモノないし多価カルボン酸類のアルカリ金属塩やアンモニウム塩等をポリエステルに共重合すればよい。

【0039】カルボン酸アルカリ金属塩基あるいはカルボン酸アンモニウム塩基、を導入するためには、ポリエステル樹脂の分子末端のカルボキシル基、ないしは、ポリエステルの重合末期に系内に酸無水物（好ましくはトリメリット酸無水物等）を添加して末端に付加させたカルボキシル基をアンモニウムイオン、アルカリ金属等で中和することにより導入することができる。

【0040】硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基もしくはそれらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩の基も、同様に導入することができる。

【0041】また、第1級ないし第3級アミン基等のカチオン性基もまた同様に各々を有する単量体を共重合することにより導入することができる。

【0042】なお、上記において、アルカリ金属イオンとしては、Li、Na、Kが好ましく、Naがより好ましい。

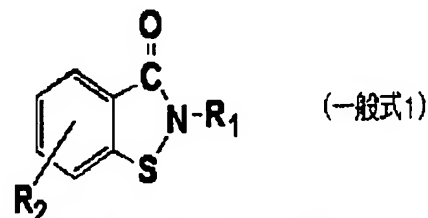
【0043】本発明の水性インク組成物に使用される共重合ポリエステル樹脂が有するイオン性基の量は、該ポリエステル樹脂に対し、20～2000m当量/1000gが好ましく、20～1000m当量/1000gであればより好ましく、50～500m当量/1000gであればさらに好ましく、50～200m当量/1000gであれば特に好ましい。

【0044】上記において、イオン性基は共重合ポリエステル樹脂に分散安定性を付与する働きを有する。従っ

て、イオン性基の量が20m当量/1000gより少ないければ、十分な水分散性が得られない場合があり、またイオン性基の含有量が2000m当量/1000gを越えれば、ポリエステル樹脂が水溶化し所望の水分散体が得られない場合がある。

【0045】本発明の水性インク組成物に使用される水溶性抗菌抗霉剤は、下記の一般式1で示されるものである。

【化4】



【0046】上記一般式1のR1の官能基は、水素原子、アルキル基が好ましく、さらに好ましくは水素原子、炭素数1～4の直鎖又は分岐アルキル基、特に好ましくは水素原子である。

【0047】上記一般式1のR2の官能基は、水素原子、アルキル基、水酸基またはカルボキシル基が好ましく、さらに好ましくは水素原子、炭素数1～4の直鎖又は分岐アルキル基、水酸基またはカルボキシル基であり、特に好ましくは水素原子、水酸基またはカルボキシル基である。

【0048】上記において、水酸基やカルボキシル基を含有すると水との親和性が上昇し、インク中への分散性が良くなる傾向を示す。一方、炭素数5以上の直鎖、または分岐アルキル基や側鎖を持つアルキル基では、インク中への分散性が悪くなり、析出する傾向を示す。

【0049】本発明の水性インク組成物に使用される水溶性抗菌抗霉剤の添加量は、水性インク組成物に対して重量比で0.005～1.0重量%が好ましく、0.01～0.1重量%であればより好ましい。0.005重量%未満ではインクにカビが生える可能性が大きく、1.0重量%を越すと水溶性抗菌抗霉剤が溶解せずに析出しインクの品質・安定性が悪くなる傾向を示す。

【0050】上記一般式1の化合物は、

- a) 広範囲の微生物に効果を示す、
- b) pH依存性がない、
- c) 熱安定性に優れる

等のインクジェット用インク組成物として必要な特徴を示すものである。

【0051】本発明の水性インク組成物に用いられる水系媒体は、水を主成分とするが、インクの特性改善を目的として、水溶性有機化合物、添加剤等を添加してもよい。

【0052】上記水溶性有機化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコー

ル、ジブロピレングリコール、ポリブロピレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ターシャルブチルセロソルブ、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、2,2',2''-ニトリルトリエタノール、エチレンジアミン、アルキレングリコールモノエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等を用いることができる。水系媒体は着色樹脂組成物を微分散化した後に共沸等により除去することができるものが好ましい。

【0053】水溶性有機化合物は、インクの保湿性の改善、インクの乾燥性の改善、インクの造膜性の改善等を目的として添加される。

【0054】水溶性化合物の添加量は、水溶性化合物の種類によっても異なるが、0.1～50重量%が好ましく、0.3～30重量%であればより好ましい。添加量がこの範囲を超えると、インク粘度が上がり、インクの吐出が困難になる場合がある。また添加量が下限に満たない場合には、所望する保湿効果が得られない場合がある。

【0055】なお上記の中で、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ニトリルトリエタノールはより好適に用いられ、これらの場合、添加量は0.5～20重量%が好ましく、1～10%がさらに好ましい。

【0056】上記添加剤としては、フッ素系、ないしはシリコン系やアセチレンジオール系の消泡剤等を添加することができる。また、さらに必要に応じて界面活性剤、比電導度調整剤、pH調整剤、可溶化剤等を添加しても良い。

【0057】本発明の水性インク組成物においては、油溶性色素と共重合ポリエステル樹脂とが微粒子状の着色樹脂組成物を形成してなることが好ましい。ここで微粒子状の着色樹脂組成物とは、共重合ポリエステル樹脂に油溶性色素が溶解又は分散した状態で一体化し且つ微粒子状に微分散していることをいう。

【0058】なお、微分散した状態とは一般にエマルジョンあるいはコロイダルディスパーションと称される状態を意味するものである。即ち、本願の水性インク組成物において、イオン性基は水系媒体中において解離し、共重合ポリエステル樹脂と水との界面に電気二重層を形成する。従って、共重合ポリエステル樹脂が微細なマイクロ粒子として水系媒体内に存在する場合には電気二重層の働きによりマイクロ粒子間には静電的な反発力が生じ、マイクロ粒子が水系媒体内にて安定的に分散することになる。

【0059】本発明において、微分散した状態を形成する方法は、特に限定されるものではなく、機械的あるいは界面化学的な公知の分散手法等を採用することができる。中でも、本発明の水性インク組成物においては、イ

オン性基を有する共重合ポリエステル樹脂が自己乳化性を有するので、界面化学的手法の一つである転相自己乳化法が好適に用いられる。

【0060】具体的には、転相自己乳化法として、例えば、油溶性色素と、イオン性基を有する共重合ポリエステル樹脂と、水溶性有機溶媒とをあらかじめ混合した後、水を加える方法や、油溶性色素と、イオン性基を有する共重合ポリエステル樹脂と、水溶性有機溶媒と、水とを一括して混合加熱する方法等が採用される。なお、ここで水系媒体に界面活性剤等を併用してもよい。

【0061】なお、本発明において、微粒子状着色樹脂組成物を形成する方法は、例えば、所定量のカルボキシル基を含有する共重合ポリエステル樹脂をまず重合し、該共重合ポリエステル樹脂、油溶性色素、水系媒体、塩基を十分に混合溶解し、その後水を添加して微分散化し、必要に応じ水系媒体を共沸等により除去する方法が好適に用いられる。またポリエステル樹脂の微分散体を得た後に染料を系内に添加し高温にて処理することによっても同様に着色樹脂組成物の微分散体を得ることができる。

【0062】本発明の水性インク組成物に使用される油溶性色素と共重合ポリエステル樹脂は、着色樹脂組成物を形成してなることが好ましい。両者が一体化して着色樹脂組成物を形成することにより、インクの印字品質や保存安定性がより向上するからである。

【0063】上記着色樹脂組成物の粒子径は、10～500nmが好ましく、30～300nmであればより好ましく、50～150nmであれば特に好ましい。分散体の粒子径がこの範囲より小さいと粘度が高くなり、インクジェットインクとしての吐出が不安定になる場合があり、粒子径がこの範囲を超えると粒子の沈降が生じ、インクの保存安定性が悪化する場合がある。なお、粒子径は、イオン性基含有量、乳化の際のポリエステル樹脂と水溶性有機化合物との比、その他、回転数、温度等の乳化条件により制御することが可能である。

【0064】本発明の水性インク組成物に使用される着色樹脂組成物に含まれる油溶性色素(A)と共重合ポリエステル樹脂(B)の重量比(A/B)は、1/99～50/50が好ましく、1/99～30/70であればより好ましく、1/99～20/80であれば特に好ましい。

【0065】油溶性色素(A)と共重合ポリエステル樹脂(B)の重量比(A/B)は、着色樹脂微粒子の形成に関与しており、重量比(A/B)が所定より少ない場合には共重合ポリエステル樹脂(B)に埋め込まれて色が薄くなり、また重量比(A/B)が多すぎる場合には、一部、油溶性色素のみで微粒子を形成してしまい、目的の着色樹脂組成物の微粒子ができない場合がある。

【0066】本発明の水性インク組成物に使用される着色樹脂組成物(E)と水系媒体(D)の重量比(E/



D) は、1/99~40/60が必要とされ、好ましくは10/90~30/70、さらに好ましくは20/80~30/70である。

【0067】着色樹脂組成物(E)と水系媒体(D)の重量比(E/D)は、水性インク組成物の保存安定性と画像ノイズに関与しており、重量比(E/D)が所定より少ない場合には、該水性インク組成物の特徴である、滲みやドット及びラインの太りの抑制が十分にできなくなり、また重量比(E/D)が所定より多い場合には、保存中にインクの分解や凝集による析出物が生じたり、インク物性が劣化したりする場合がある。

【0068】本発明の水性インク組成物はインクジェットプリンタだけでなく、筆記用具類にも使用できる。筆記用具としては、フェルトペン、水性ペン、水性ボールペン、ホワイトボード用マーカー、電子黒板用マーカー、ニードルペン、万年筆、等を例示できる。

【0069】

【作用】本発明の、油溶性色素とイオン性基含有共重合ポリエステル樹脂からなる着色樹脂組成物の微粒子を水系媒体中に微分散してなる水性インク組成物によれば、ニジミの少ない高解像度の印字、ないしは画像を得ることができる。

【0070】インクジェットプリンタのヘッドから吐出されたインク滴は記録紙面に着弾と同時に記録紙表面層に浸透を開始する。一般に水系インクでは、溶剤型インクに比較して乾燥速度が遅い。記録紙面上にインク滴が存在する状態で、他の色のインクが至近距離に着弾した場合、二色が混じり合うことにより境界線の不明瞭化、再現色のずれ等の問題が生じる。そのため、水系インクでは記録紙面に液滴が残らないように、浸透剤の添加、表面張力の低下等、積極的に速やかにインクを浸透させるような策が取られる。また、記録紙も速やかにインクを吸収するものが良いとされる。その結果、一般の水溶性染料型のインクではインクが浸透した部分全体に着色するためドットが太り、解像度の低下が生じる。

ジメチルテレフタレート  
ジメチルイソフタレート  
5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル  
エチレングリコール  
ネオペンチルグリコール  
テトラブトキシチタネート

93重量部  
93重量部  
12重量部  
70重量部  
112重量部  
0.1重量部

を仕込み、180~230℃で120分間加熱してエステル交換反応を行った。ついで反応系を240℃まで昇温し、系の圧力1~10(mmHg)として60分間反応を続けた結果、表1.に示すポリエステル樹脂(A1)を得た。なお表中、組成はNMR分析により求めた。SO<sub>3</sub>Na基量は蛍光X線分析によるS元素の定量

シクロヘキサンジカルボン酸  
エチレングリコール  
トリシクロデカンジメタノール

154重量部  
30重量部  
158重量部

【0071】一方、本発明のインクでは、インク滴が記録紙に着弾した後、いわゆるペーパークロマトグラフ的な分散媒と分散質の分離が生ずる。すなわちインクの分散媒は記録紙へ浸透するが、固体粒子である着色ポリエステルは浸透しないため、液滴部の固形分濃度は逐次上がる。固形分濃度が50%程度に至ると、液滴粘度が急激に上がり、液滴部の流動性が無くなる。分散媒は基本的に無色であり固形分部分にのみ着色されているためにニジミは最小限に抑えられる。

【0072】インクジェット用インクに防かび剤を配合することは、広く行われている。しかしながら、本発明に示すポリマー微粒子分散型のインクに関し、如何なる種類の防かび剤が適切であるかは知られていない。本発明者らは各種防かび効果の有る化合物を比較検討した結果、本発明の一般式1に示される化合物のみが、インクの安定性を損わずに防かび効果を示すことを見出した。また驚くべきことは、一般式1の化合物を配合することにより、羽毛状の画像ノイズであるフェザーが抑制されることである。本発明者らは、理論に縛られることを欲しないが、本化合物によるフェザー抑制効果は、前述した分散媒と分散質の分離に伴うインク流体部の粘度上昇に関与する物で、特に高粒子濃度に達する過程において粒子間の相互作用が高められることによると推測している。このような現象は、他の防かび剤では見出すことが出来ていない。

【0073】かくして、本発明の水性インクを用いることにより、普通紙、ないし再生紙といった紙質に劣る記録紙においても極めて高印刷品位を実現し、さらに保存安定性に優れるインクジェット記録システムを構築することが可能となる。

【0074】

【実施例】以下に本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0075】〔共重合ポリエステル樹脂の重合〕温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

結果より換算した。酸価はKOHによる滴定により求め、meq./kgに換算した。以下、仕込みの単量体を変え、同様に操作し、表1.に示す共重合ポリエステル樹脂(A2)、(A3)、(A4)を得た。

【0076】温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

#### テトラブトキシチタネート

を仕込み150～220℃で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、240℃に昇温した後、系の圧力を徐々に減じて30分後に10mmHgとし、60分間反応を続けた。その後オートクレーブ中を窒素ガスで置換し、大気圧とした。温度を200℃に保ち無

ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物  
(BPA-EO、平均分子量400)  
無水フタル酸

を仕込み、反応系内に窒素ガスを導入し不活性雰囲気保ち、0.05重量部のジブチル錫オキシドを加え200度にて反応させ、表1. に示すポリエステル樹脂(A6)を得た。

【0078】[着色樹脂組成物の作製(1)] 温度計、攪拌機を供えたフラスコに、得られた共重合ポリエステル樹脂(A1)100重量部、メチルエチルケトン80重量部、テトラヒドロフラン40重量部、油性染料C. I. Solvent Yellow 96 10重量部を仕込み、還流させながら沸点にて混合溶解した。次いで、別途用意しておいた70℃の温水250重量部を、激しい攪拌下に緩やかに添加し、転相自己乳化させた後、留分温度が100℃に達するまで蒸留してメチルエチルケトン、テトラヒドロフランを除き、室温まで冷却、不揮発分濃度を確認し脱イオン水を所定量加えて濃度調整し、不揮発分30重量%の着色樹脂組成物(Y1)を得た。なお、不揮発分は、水分散体を120℃のドライオーブンにて乾燥させた前後の質量比より求めた。

【0079】以下、ポリエステル樹脂(A1)～(A4)と、油性染料  
Y: C. I. Solvent Yellow 96  
M: C. I. Disperse Red 60とC. I. Disperse Violet 26 の8/2重量比混合物

C: C. I. Solvent Blue 70  
K: C. I. Solvent Black 3  
を組み合わせ、表2. に示す着色樹脂組成物(Y2)～(Y4)、(M1)～(M4)、(C1)～(C4)、(K1)～(K4)、を得た。なお表中、粘度はB型粘度計、粒子径はCOULTER model N4にて求めた値である。

【0080】[着色樹脂組成物の作製(2)] 温度計、攪拌機を供えたフラスコにポリエステル樹脂(A5)100重量部、メチルエチルケトン80重量部、テトラヒドロフラン40重量部、油性染料C. I. Solvent Yellow 96 10重量部を仕込み、還流させながら沸点にて混合溶解した。次いで、トリエタノールアミン7.85重量部を添加し、5分間攪拌したのち別途用意しておいた70℃の温水250重量部を、激

#### 0. 1重量部

水トリメリット酸を19重量部加え、60分間反応を行い、表1. に示す共重合ポリエステル樹脂(A5)を得た。

【0077】温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

200重量部  
180重量部

しい攪拌下に緩やかに添加し、転相自己乳化させた後、留分温度が100℃に達するまで蒸留してメチルエチルケトン、テトラヒドロフランを除き、室温まで冷却、不揮発分濃度を確認し脱イオン水を所定量加えて濃度調整し、不揮発分30重量%の着色樹脂組成物(Y5)を得た。以下、前述の油性染料M、C、Kとポリエステル樹脂(A5)から表2. に示す着色樹脂組成物(M5)(C5)(K5)を得た。

【0081】[着色樹脂組成物の作製(3)] 温度計、攪拌機を供えたフラスコにポリエステル樹脂(A6)100重量部、メチルエチルケトン60重量部、テトラヒドロフラン30重量部、油性染料C. I. Solvent Yellow 96 10重量部を仕込み、還流させながら沸点にて混合溶解した。次いで、トリエタノールアミン2.36重量部を添加し、5分間攪拌したのち別途用意しておいた70℃の温水250重量部を、激しい攪拌下に緩やかに添加し、転相自己乳化させた後、留分温度が100℃に達するまで蒸留してメチルエチルケトン、テトラヒドロフランを除き、室温まで冷却、不揮発分濃度を確認し脱イオン水を所定量加えて濃度調整し、不揮発分30重量%の着色樹脂組成物(Y6)を得た。以下、前述の油性染料M、C、Kとポリエステル樹脂(A6)から表2. に示す着色樹脂組成物(M6)(C6)(K6)を得た。

【0082】[水性インク組成物の作製]

着色ポリエステル水分散体(Y1) 66.67重量部  
グリセリン 3.00重量部  
トリエタノールアミン 1.00重量部  
化合物1a 0.05重量部  
脱イオン水 29.28重量部  
なる割合にて配合し、攪拌混合した後、0.45μmメンブランフィルターでろ過し、水性インク組成物(Y1a)を得た。ここに 化合物1aは 一般式1において、R1: H、R2: Hからなる化合物である。以下同様に、着色ポリエステル水分散体、化合物の種類、化合物の添加量を変え、表3～表5に示す水性インクを作製した。なお化合物の増減に伴い、総量が100重量部となるよう、脱イオン水の配合量を調整した。

【0083】なお、

化合物1a 一般式1において R1: H、R2: H

化合物 1b R1 : H、R2 : OH  
 化合物 1c R1 : H、R2 : CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

化合物 2 4-クロル-3-メチルフェノール、  
 化合物 3 4-クロル-2-メチルフェノール、  
 化合物 4 デヒドロ酢酸ナトリウム、  
 化合物 5 2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、  
 化合物 6 ソルビン酸ナトリウム

である。

【0084】〔印刷品位の評価〕インクジェットプリンター（SHARP社製 I O-735X）に水性インク組成物を充填し、インクジェット用として加工されていない普通紙（NBSリコー社製 MY RECYCLE PAPER）に1ドット幅のラインを印刷し、印字した際のフェザーの出現頻度、ドットの太り幅より印字品位を評

価した。ここには「フェザー」は記録紙の紙繊維に沿って走るヒゲ状の画像ノイズの事である。またドット太り幅は、印字ヘッドDPI値より与えられる1ドットラインの理論幅に対する実際に印字されたラインの太さの比率をいう。本実施例で使用したプリンタは180DPIにつき、理論ライン幅は25400μm/180DPI=141μm幅である。

フェザー判定基準：

1ドット幅印字ライン 1cmあたり 5本以下 ○  
 6～20本 △  
 21本以上 ×

ライン太り判定基準

実記録ライン幅/理論ライン幅＝ 1.2未満 ○  
 1.2～1.4 △  
 1.4以上 ×

結果を表3～表5に示す。

【0085】〔防カビ効果の評価〕上記の方法で得た水性インク組成物100重量部に対して、ポリペプトン5重量部及びグルコース5重量部を添加した。このサンプル（20ml）に、1週間に1度、繰り返して、下記の菌孢子懸濁液を接種（最終孢子濃度：約1.0E+6個/ml）し、1ヶ月間静置培養した後、菌の生育の程度（防カビ効果）を以下の基準で判定した。

○：菌が生育しない。

×：菌の生育が見られる。

供試菌には、

菌1：Aspergillus niger、

菌2：Aureobasidium pullulans、

菌3：Chaetomium globosum、

菌4：Cladosporium cladosporioides、

菌5：Penicillium notatum

を使用した。結果を表3～表5に示す。

【0086】〔インク組成物の保存安定性評価〕50mlガラス容器にインク組成物30mlを入れ、密栓して2週間保存し、保存前後の異常の有無にて判定した。なお観察した項目は、

粒子径 COULTER model N4 〔日科機〕  
 粘度、 B型粘度計〔東京計器〕  
 表面張力 表面張力計〔島津製作所〕  
 pH pHメータ〔堀場製作所〕  
 浮遊異物の有無 目視判定  
 沈降異物の有無 目視判定  
 その他 目視判定

である。結果を表3～表5に示す。

【0087】〔比較例（水溶性染料型インク）〕下記組成の水溶性インク（C7a）を調整し、実施例と同様に評価した。結果を表5に示す。

C. I. Direct Blue 85 5.00重量部  
 グリセリン 3.00重量部  
 トリエタノールアミン 1.00重量部

化合物 1a 0.05重量部  
 脱イオン水 90.95重量部  
 以下、同様に化合物 1aを他の化合物に替えて水性インク（C7b）～（C7-6）を得、実施例と同様に評価した。結果を表4および表5に示す。

【0088】  
 【表1】

| 組成・特性値               |                |        | 共重合ポリエステル樹脂 |     |     |     |     |     |
|----------------------|----------------|--------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                      |                |        | A1          | A2  | A3  | A4  | A5  | A6  |
| 多価カルボン酸              | テレフタル酸         | [mol%] | 48          | 40  | 50  |     |     |     |
|                      | イソフタル酸         |        | 48          | 40  | 47  |     |     |     |
|                      | オルソフタル酸        |        |             |     |     |     |     | 100 |
|                      | セバシン酸          |        |             | 15  |     |     |     |     |
|                      | シクロヘキサジカルボン酸   |        |             |     |     | 95  | 90  |     |
|                      | 5-Naスルホイソフタル酸  |        | 4           | 5   | 3   | 5   |     |     |
| 多価アルコール              | トリメリット酸        | [mol%] |             |     |     |     | 10  |     |
|                      | エチレングリコール      |        | 50          | 50  | 70  |     | 20  |     |
|                      | ネオペンチルグリコール    |        | 50          |     |     |     |     |     |
|                      | プロピレングリコール     |        |             |     |     | 100 |     |     |
|                      | シクロヘキサジメタノール   |        |             | 50  |     |     |     |     |
|                      | トリシクロデカンジメタノール |        |             |     | 30  |     | 80  |     |
|                      | BPA-EO         |        |             |     |     |     |     | 100 |
| ガラス転移温度              |                |        | [°C]        | 65  | 45  | 72  | 56  | 54  |
| SO <sub>3</sub> Na基量 |                |        | [meq./kg]   | 180 | 200 | 100 | 140 | 0   |
| 酸価                   |                |        | [meq./kg]   | 5   | 8   | 7   | 6   | 520 |
|                      |                |        |             |     |     |     |     | 150 |

【0089】

【表2】

| 着色樹脂組成物 | 共重合ポリエステル樹脂 | 油溶性染料 (C.I.No.)        | 粘度 [mPa·s] | 粒子径 [nm] |
|---------|-------------|------------------------|------------|----------|
| Y1      | A1          | Y(Solv.Y.96)           | 4.2        | 72       |
| M1      | A1          | M(Disp.R.60/Disp.V.26) | 4.3        | 88       |
| C1      | A1          | C(Solv.B.70)           | 4.1        | 88       |
| K1      | A1          | K(Solv.Bk.3)           | 4.0        | 84       |
| Y2      | A2          | Y(Solv.Y.96)           | 5.6        | 54       |
| M2      | A2          | M(Disp.R.60/Disp.V.26) | 5.5        | 45       |
| C2      | A2          | C(Solv.B.70)           | 6.2        | 62       |
| K2      | A2          | K(Solv.Bk.3)           | 5.4        | 38       |
| Y3      | A3          | Y(Solv.Y.96)           | 2.5        | 120      |
| M3      | A3          | M(Disp.R.60/Disp.V.26) | 2.3        | 115      |
| C3      | A3          | C(Solv.B.70)           | 2.8        | 136      |
| K3      | A3          | K(Solv.Bk.3)           | 2.1        | 98       |
| Y4      | A4          | Y(Solv.Y.96)           | 2.8        | 92       |
| M4      | A4          | M(Disp.R.60/Disp.V.26) | 3.2        | 102      |
| C4      | A4          | C(Solv.B.70)           | 3.4        | 96       |
| K4      | A4          | K(Solv.Bk.3)           | 2.5        | 88       |
| Y5      | A5          | Y(Solv.Y.96)           | 3.5        | 53       |
| M5      | A5          | M(Disp.R.60/Disp.V.26) | 3.2        | 48       |
| C5      | A5          | C(Solv.B.70)           | 4.1        | 62       |
| K5      | A5          | K(Solv.Bk.3)           | 3.3        | 41       |
| Y6      | A6          | Y(Solv.Y.96)           | 1.9        | 132      |
| M6      | A6          | M(Disp.R.60/Disp.V.26) | 2.0        | 128      |
| C6      | A6          | C(Solv.B.70)           | 2.5        | 165      |
| K6      | A6          | K(Solv.Bk.3)           | 1.8        | 140      |

【0090】

【表3】

| 実施例<br>／比較例 | 水性インク<br>組成物 | 着色剤<br>組成物 | 化合物 | 添加量<br>[wt%] | 印刷品位 |       | 防かび効果 |    |    |    |    | 保存安定性<br>異常有無(内容) |
|-------------|--------------|------------|-----|--------------|------|-------|-------|----|----|----|----|-------------------|
|             |              |            |     |              | フェザー | ドット太り | 菌1    | 菌2 | 菌3 | 菌4 | 菌5 |                   |
| 実施例         | Y1a          | Y1         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | M1a          | M1         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | C1a          | C1         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | K1a          | K1         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | Y1b          | Y1         | 1b  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | M1b          | M1         | 1b  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | C1b          | C1         | 1b  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | K1b          | K1         | 1b  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | Y1c          | Y1         | 1c  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | M1c          | M1         | 1c  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | C1c          | C1         | 1c  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | K1c          | K1         | 1c  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | Y2a          | Y2         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | M2a          | M2         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | C2a          | C2         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | K2a          | K2         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | Y3a          | Y3         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | M3a          | M3         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | C3a          | C3         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | K3a          | K3         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | Y4a          | Y4         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | M4a          | M4         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | C4a          | C4         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | K4a          | K4         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | Y5a          | Y5         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | M5a          | M5         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | C5a          | C5         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | K5a          | K5         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | Y5b          | Y5         | 1b  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | M5b          | M5         | 1b  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | C5b          | C5         | 1b  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | K5b          | K5         | 1b  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | Y5c          | Y5         | 1c  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | M5c          | M5         | 1c  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | C5c          | C5         | 1c  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | K5c          | K5         | 1c  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | Y6a          | Y6         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | M6a          | M6         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | C6a          | C6         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | K6a          | K6         | 1a  | 0.050        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |

化合物1 a: R1 水素 R2 水素  
 化合物1 b: R1 水素 R2 OH  
 化合物1 c: R1 水素 R2 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

菌1: *Aspergillus niger*,  
 菌2: *Aureobasidium pullulans*,  
 菌3: *Chaetomium globosum*,  
 菌4: *Cladosporium cladosporioides*,  
 菌5: *Penicillium notatum*

【表4】

【0091】

| 実施例<br>／比較例 | 水性インク<br>組成物 | 着色剤<br>組成物 | 化合物 | 添加量<br>[wt%] | 印刷品位 |       | 防かび効果 |    |    |    |    | 保存安定性<br>異常有無(内容) |
|-------------|--------------|------------|-----|--------------|------|-------|-------|----|----|----|----|-------------------|
|             |              |            |     |              | フェザー | ドット太り | 菌1    | 菌2 | 菌3 | 菌4 | 菌5 |                   |
| 比較例         | Y1-2         | Y1         | 2   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(沈降異物発生)         |
| 比較例         | M1-2         | M1         | 2   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(沈降異物発生)         |
| 比較例         | C1-2         | C1         | 2   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(沈降異物発生)         |
| 比較例         | K1-2         | K1         | 2   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(沈降異物発生)         |
| 比較例         | Y1-3         | Y1         | 3   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(沈降異物発生)         |
| 比較例         | M1-3         | M1         | 3   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(沈降異物発生)         |
| 比較例         | C1-3         | C1         | 3   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(沈降異物発生)         |
| 比較例         | K1-3         | K1         | 3   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(沈降異物発生)         |
| 比較例         | Y1-4         | Y1         | 4   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | M1-4         | M1         | 4   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | C1-4         | C1         | 4   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | K1-4         | K1         | 4   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | Y1-5         | Y1         | 5   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | M1-5         | M1         | 5   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | C1-5         | C1         | 5   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | K1-5         | K1         | 5   | 0.050        | △    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | Y1-6         | Y1         | 6   | 0.050        | △    | X     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | M1-6         | M1         | 6   | 0.050        | △    | △     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | C1-6         | C1         | 6   | 0.050        | △    | X     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | K1-6         | K1         | 6   | 0.050        | △    | X     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |

化合物2 4-クロル-3-メチルフェノール、  
 化合物3 4-クロル-2-メチルフェノール、  
 化合物4 デヒドロ酢酸ナトリウム、  
 化合物5 2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム  
 化合物6 ソルビン酸ナトリウム

菌1: *Aspergillus niger*,  
 菌2: *Aureobasidium pullulans*,  
 菌3: *Chaetomium globosum*,  
 菌4: *Cladosporium cladosporioides*,  
 菌5: *Penicillium notatum*

【表5】

【0092】

| 実施例<br>／比較例 | 水性インク<br>組成物 | 着色樹脂<br>組成物 | 化合物 | 添加量<br>[wt%] | 印刷品位 |       | 防かび効果 |    |    |    |    | 保存安定性<br>異常有無(内容) |
|-------------|--------------|-------------|-----|--------------|------|-------|-------|----|----|----|----|-------------------|
|             |              |             |     |              | フェザー | ドット太り | 菌1    | 菌2 | 菌3 | 菌4 | 菌5 |                   |
| 比較例         | Y1a-0        | Y1          | 無添加 |              | △    | ○     | ×     | ×  | ×  | ×  | ×  | 無                 |
| 比較例         | M1a-0        | M1          | 無添加 |              | △    | ○     | ×     | ×  | ×  | ×  | ×  | 無                 |
| 比較例         | C1a-0        | C1          | 無添加 |              | △    | ○     | ×     | ×  | ×  | ×  | ×  | 無                 |
| 比較例         | K1a-0        | K1          | 無添加 |              | △    | ○     | ×     | ×  | ×  | ×  | ×  | 無                 |
| 比較例         | Y1a-1        | Y1          | 1a  | 0.001        | ○    | ○     | ×     | ×  | ×  | ○  | ×  | 無                 |
| 比較例         | M1a-1        | M1          | 1a  | 0.001        | ○    | ○     | ○     | ×  | ×  | ○  | ○  | 無                 |
| 比較例         | C1a-1        | C1          | 1a  | 0.001        | ○    | ○     | ×     | ○  | ○  | ×  | ○  | 無                 |
| 比較例         | K1a-1        | K1          | 1a  | 0.001        | ○    | ○     | ○     | ×  | ×  | ×  | ×  | 無                 |
| 実施例         | Y1a-2        | Y1          | 1a  | 0.005        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | M1a-2        | M1          | 1a  | 0.005        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | C1a-2        | C1          | 1a  | 0.005        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | K1a-2        | K1          | 1a  | 0.005        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | Y1a-3        | Y1          | 1a  | 0.200        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | M1a-3        | M1          | 1a  | 0.200        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | C1a-3        | C1          | 1a  | 0.200        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 実施例         | K1a-3        | K1          | 1a  | 0.200        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 比較例         | Y1a-4        | Y1          | 1a  | 2.000        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | M1a-4        | M1          | 1a  | 2.000        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | C1a-4        | C1          | 1a  | 2.000        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | K1a-4        | K1          | 1a  | 2.000        | ○    | ○     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 有(全体凝集)           |
| 比較例         | C7a          | D.Blue85    | 1a  | 0.050        | ×    | ×     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 比較例         | C7b          | D.Blue85    | 1b  | 0.050        | ×    | ×     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 比較例         | C7c          | D.Blue85    | 1c  | 0.050        | ×    | ×     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 比較例         | C7-2         | D.Blue85    | 2   | 0.050        | △    | ×     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 比較例         | C7-3         | D.Blue85    | 3   | 0.050        | △    | ×     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 比較例         | C7-4         | D.Blue85    | 4   | 0.050        | ×    | ×     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 比較例         | C7-5         | D.Blue85    | 5   | 0.050        | ×    | ×     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |
| 比較例         | C7-6         | D.Blue85    | 6   | 0.050        | ×    | ×     | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | 無                 |

化合物1 a:R1 水素 R2水素  
 化合物1 b:R1 水素 R2 OH  
 化合物1 c:R1 水素 R2 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 化合物2 4-クロル-3-メチルフェノール、  
 化合物3 4-クロル-2-メチルフェノール、  
 化合物4 デヒドロ酢酸ナトリウム、  
 化合物5 2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム、  
 化合物6 ソルビン酸ナトリウム

菌1:Aspergillus niger、  
 菌2:Aureobasidium pullulans、  
 菌3:Chaetomium globosum、  
 菌4:Cladosporium cladosporioides、  
 菌5:Penicillium notatum

【0093】

【発明の効果】以上、着色ポリエステル樹脂の微分散体と一般式1の化合物の組み合わせからなるインクのみが、高印刷品位とインクの安定性を両立させ得るものであることが示された。本発明の水性インク組成物をイン

クジェットプリンタに用いることにより、特にインクジェット用に加工されていない普通紙においても、高品位な画像を得ることが出来るとともに、長期間の保存においても安定でカビなどによるトラブルのないインクジェットプリントシステムを実現できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA04 FC01 FC02  
 2H086 BA01 BA53 BA55 BA59 BA60  
 BA62  
 4H011 AA02 AA03 BA01 BB10 BC04  
 BC08 BC09 BC19 DA12 DD07  
 4J039 AE06 BC03 BC16 BC50 BC55  
 BC65 BC73 BC75 BD02 BE07  
 BE08 CA06 EA42 EA44 GA24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**